

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年12月6日 (06.12.2001)

PCT

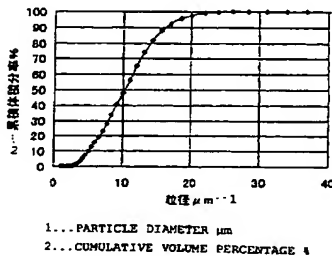
(10) 国際公開番号  
WO 01/92158 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01G 51/00, (72) 発明者; および  
53/00, H01M 4/58, 4/02, 10/40 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 数原 学  
(SUHARA, Manabu) [JP/JP]. 湯川めぐみ (YUKAWA, Megumi) [JP/JP]. 斎藤 尚 (SAITO, Takashi) [JP/JP].  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04524 木村貴志 (KIMURA, Takashi) [JP/JP]. 砂原一夫  
(22) 国際出願日: 2001年5月30日 (30.05.2001) (SUNAHARA, Kazuo) [JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県  
(25) 国際出願の言語: 日本語 茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 セイミケミカル株式  
(26) 国際公開の言語: 日本語 会社内 Kanagawa (JP).  
(30) 優先権データ: 特願2000-160102 2000年5月30日 (30.05.2000) JP (74) 代理人: 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒  
101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイ ミケミカル株式会社 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) 鋼業ビル Tokyo (JP).  
[JP/JP]; 〒253-8585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
番10号 Kanagawa (JP). BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM-TRANSITION METAL COMPOSITE OXIDE

(54) 発明の名称: リチウム遷移金属複合酸化物



(57) Abstract: A lithium-transition metal composite oxide which is represented by  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ , wherein M is a transition metal element, N is a transition metal element other than M or an alkaline earth metal,  $0.2 \leq x \leq 1.2$ , and  $0 \leq y = 0.7$ , has gradients in a cumulative volume particle size distribution curve at cumulative volume percentages of 20 % and 80 % of 9 % /  $\mu\text{m}$  or less and 3 % /  $\mu\text{m}$  or more, respectively, and has an average particle diameter of 3 to 20  $\mu\text{m}$ . The lithium-transition metal composite oxide can be suitably used as a positive electrode active material of a lithium secondary cell which has a great volume capacity density, is high in safety, and is excellent in the homogeneous applicability of an electrolyte coating, in the durability of charge-discharge cycle and in low temperature characteristics.

(57) 要約:

大きな体積容量密度を有し、安全性が高く、均一塗工性に優れ、充放電サイクル耐久性、低温特性に優れたリチウム二次電池用の正極活物質に適する

リチウム遷移金属複合酸化物を提供する。

$\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_2$  (Mは遷移金属元素、NはM以外の遷移金属元素またはアルカリ土類金属元素、 $0.2 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ )で表され、累積体積分率20%と80%での勾配がそれぞれ9%/μm以下、3%/μm以上で、かつ平均粒径が3~20 μmであるリチウム遷移金属複合酸化物。

WO 01/92158 A1

BEST AVAILABLE COPY



PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## リチウム遷移金属複合酸化物

## 技術分野

本発明は、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物、それを使用したりチウム二次電池用の正極およびその正極を使用した電池に関する。

## 背景技術

近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活物質には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。

なかでも、リチウムコバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を正極活物質として用い、リチウム合金、グラファイト、カーボンファイバーなどのカーボンを負極として用いたリチウム二次電池は、4 V級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として広く使用されている。

しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質として用いた非水系二次電池の場合、正極電極層の単位体積当たりの容量密度および安全性の更なる向上が望まれると共に、電極塗膜の均一塗工性の問題、充放電サイクルを繰り返し行うことにより、その電池放電容量が徐々に減少するというサイクル特性の劣化、重量容量密度の問題、あるいは低温での放電容量低下が大きいという問題などがあった。

これらの問題の一部を解決するために、特開平6-243897号公報には、正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ の平均粒径を $3\sim 9\mu\text{m}$ かつ粒径 $3\sim 15\mu\text{m}$ の粒子群の占める体積が全体積の75%以上であり、 $\text{CuK}\alpha$ を線源とするX線回折によって測定される $2\theta=\text{約}19^\circ$ と $45^\circ$ 回折ピーク強度比を特定値とすることにより、塗布特性、自己放電特性、サイクル性に優れた活物質とすることが提案されている。該公報には、さらに $\text{LiCoO}_2$ の粒径が $1\mu\text{m}$ 以下に、若しくは $25\mu\text{m}$ 以上に実質的に粒径分布を有さないものが好ましい態様として提案されている。しかし、かかる正極活物質では、塗布特性ならびにサイクル特性

は向上するものの、安全性、体積容量密度、重量容量密度を満足するものは得られていない。

また、正極の重量容量密度と充放電サイクル性を改良するために、特開2000-82466号公報にはリチウム複合酸化物粒子の平均粒径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつ、粒度分布にピークが2個以上存在する正極活物質が提案されている。また併せて平均粒径の異なる2種の正極活物質を混合して粒度分布にピークが2個以上存在する正極活物質とすることも提案されている。かかる提案においては正極の重量容量密度と充放電サイクル性が改善される場合もあるが、2種類の粒径分布を有する正極原料粉末を製造する煩雑さがあるとともに、正極の体積容量密度、安全性、塗工均一性、重量容量密度、サイクル性のいずれをも満足するものは得られていない。

また、電池特性に関する課題を解決するためには、特開平3-201368号公報にCo原子の5～35%をW、Mn、Ta、TiまたはNbで置換することがサイクル特性改良のために提案されている。

また、特開平10-312805号公報には、六方晶系である $\text{LiCoO}_2$ において、格子定数のc軸長が $14.051 \text{ \AA}$ 以下であり、結晶子の(110)方向の結晶子径が $45 \sim 100 \text{ nm}$ である正極活物質とすることによりサイクル特性を向上させることが提案されている。

さらに、特開平10-72219号公報には、式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_2$ （式中、 $0 < x < 1$ 、 $1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ である。）を有し、一次粒子が板状ないし柱状であり、かつ（体積基準累積95%径－体積基準累積5%径）／体積基準累積5%径が3以下で、平均粒径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ を有するリチウム複合酸化物が、重量あたりの初期放電容量が高く、また充放電サイクル耐久性に優れることが提案されている。

しかしながら、上記従来の技術では、リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池において、体積容量密度、安全性、塗工均一性、サイクル特性さらには低温特性などの全てを満足するものは未だ得られていない。

本発明は、大きな体積容量密度を有し、安全性が高く、均一塗工性に優れ、充放電サイクル耐久性に優れ、さらには、低温特性に優れたリチウム二次電池用の

正極活物質として適切な新規なりチウム遷移金属複合酸化物、それを使用したりチウム二次電池用の正極およびリチウム二次電池の提供を目的とする。

#### 発明の開示

本発明は、一般式  $Li_xM_{1-y}N_yO_2$  (式中、 $0.2 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ 、Mは遷移金属元素、NはM以外の遷移金属元素またはアルカリ土類金属元素である。)で表されるリチウム複合酸化物粒子からなり、該リチウム複合酸化物の累積体積粒度分布曲線において、累積体積分率が20%における曲線の勾配が9%/μm以下で、累積体積分率が80%における曲線の勾配が3%/μm以上であり、かつ平均粒径が3~20 μmであることを特徴とするリチウム遷移金属複合酸化物を提供する。

本発明者らは、以下に詳述されるように、上記する特定の化学的組成、粒度分布、およびX線回折において結晶構造に基づく特定のスペクトル形状を有するリチウム遷移金属複合酸化物が、リチウム二次電池用の正極活物質として、大きな体積容量密度を有し、安全性が高く、均一塗工性に優れ、充放電サイクル耐久性に優れ、また低温特性に優れていることを見出した。

本発明により、何故にこのような優れた特性を有するかについては必ずしも明らかではないが、本発明の特徴である、遷移金属元素を含む特定の化学的組成と相俟って、累積体積一粒度分布曲線において、累積体積分率が20%における曲線の勾配と、累積体積分率が80%における曲線の勾配がそれぞれ特定の範囲を有する場合には、かかるリチウム遷移金属複合酸化物粒子が電極製造の際のプレス時における粒子の圧縮流動が容易となり、体積当たりの電極重量を高めることができる結果、電極体積当たりの容量を高くできたものと考えられる。

#### 図面の簡単な説明

図1：例1の本発明のリチウム遷移金属複合酸化物についての累積体積分布曲線を示す。

図2：例1の本発明のリチウム遷移金属複合酸化物についての粒径頻度分布曲線を示す。

図3：例8の比較例のリチウム遷移金属複合酸化物についての累積体積分布曲

線を示す。

図4：例8の比較例のリチウム遷移金属複合酸化物についての粒径頻度分布曲線を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の好ましい実施の態様を挙げ、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物は、式 $Li_xM_{1-y}N_yO_2$ （式中、 $0.2 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ 、Mは遷移金属元素、NはM以外の遷移金属元素またはアルカリ土類金属元素である。）で表される。ここで、Mは、遷移金属元素であり、周期表の4族、5族、6族、7族、8族、9族、10族および11族の金属を表す。なかでも、Co、NiまたはMnが好ましい。また、Nは、M以外の遷移金属元素またはアルカリ土類金属元素であり、遷移金属元素としては、Mについて例示したのものが挙げられるが、アルカリ土類金属元素としては、Ca、Mg、Sr、Baなどが挙げられる。

また、上記のように、xは、 $0.2 \leq x \leq 1.2$ であり、なかでも、容量発現性の見地から $0.98 \leq x \leq 1.02$ が好ましい。yは、 $0 \leq y \leq 0.7$ を満足するものであり、yをかかえる範囲から選ぶことにより、上記一般式において、遷移金属元素である、Mの一部をNにより置換して導入することにより、リチウム二次電池の高温保存特性、低温放電特性、サイクル特性、安全性などを改良することができる。

上記のなかでも、Mは、CoまたはNiである場合が充放電サイクル安定性並びに重量容量密度、体積容量密度が高くてできるので特に好ましい。MがCoである場合、Nの好ましい例としては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Fe、Mnの少なくとも1つの元素が選択される。なかでも、添加効果と容量発現性、環境非汚染性、コストなどの見地より、NはTi、Zr、Hf、V、NbまたはTaが好ましい。また、この場合、容量発現性の見地より、yは、 $0 < y \leq 0.05$ が好ましい。なかでも、添加効果と容量発現性から、 $0.0005 \leq y \leq 0.02$ が特に好ましい。

また、MがNiである場合、Nはサイクル特性の見地よりCoが特に好ましい。容量発現性と添加効果の見地より、 $y$ は、 $0.01 \leq y \leq 0.4$ が好ましい。例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ が好ましい組成として例示される。また、この場合、元素NであるCoの一部をさらにAl、Mn、Tiで置換することにより安全性と容量、放電特性が改良できるので好ましい。なかでもマンガンまたはアルミニウム置換が好ましく、具体的には、コバルト元素の50%ないし20%を置換するのが好ましい。組成式としては、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ などが特に安全性を要求する場合に特に好ましい。

また、リチウム含有Ni-Mn層状複合酸化物は電池の安全性が高い特徴を有するので好ましい。好ましい組成は、MがNiであり、NがMnからなり、 $0.4 \leq y \leq 0.6$ であるが、 $y$ が0.6を超えると、六方晶系を維持しにくくなる結果、充放電サイクル耐久性が低下するので好ましくない。

また、MがNiであり、NがCoとMnからなり、 $0.4 \leq y \leq 0.7$ であり、Co/Mn原子比が $1/4 \sim 4/1$ であるが、 $4/1$ 以上であると、マンガンの安全性向上効果が低下するとともに高価なコバルト使用量が増大するので好ましくない。 $1/4$ 未満であると、電池の初回充放電効率が低下するので好ましくない。

また、MがNiであり、NがCoと、AlまたはMnからなり、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ であり、Co/(AlまたはMn)原子比が $1/4 \sim 4/1$ であるが、 $y$ が0.1未満であると、電池の安全性が低下するので好ましくない。 $y$ が0.4超であると、大電流での放電特性が低下するので好ましくない。

本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物は、累積体積-粒度分布曲線において、累積体積分率が20%における曲線の勾配( $\delta V / \delta R$ )が $9\% / \mu\text{m}$ 以下であり、かつ累積体積分率が80%における曲線の勾配( $\delta V / \delta R$ )が $3\% / \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする。なお、本発明における上記累積体積-粒度分布曲線における粒度は、二次粒子についてのものであり、また、曲線の勾配は、接線の勾配である。

上記累積体積分率が20%における曲線の勾配が $9\% / \mu\text{m}$ 以上であると電極のプレス成形後の密度が低下する結果、体積容量密度が低下するので好ましくない。なかでも累積体積分率が20%における曲線の勾配は $7.5\% / \mu\text{m}$ 以下が

特に好ましい。また、累積体積分率が80%における曲線の勾配が3%/μm未満であると電極のプレス成形後の密度が低下する結果、体積容量密度が低下するので好ましくない。累積体積分率が80%における曲線の勾配が4.5%/μm以上が特に好ましい。

本発明のリチウム複合酸化物粒子は、その頻度分布曲線において、ピークが2個あることは必要とはしない。ピークを2個有するためには異なる粒径分布の活物質を混合する必要があるのでコストが高くなり好ましくない。本発明によれば、ピークが2個ある場合と比較しても体積当たりの容量を同等ないしそれ以上に行なうことができる。

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は、その平均粒径が3~20μmであることを特徴とする。ここで、平均粒径とは、一次粒子が相互に凝集、焼結してなる二次粒径についての体積平均粒径であり、体積基準で粒度分布を求め、全体積を100%とした累積カーブにおいて、その累積カーブが50%となる点の粒径である、体積基準累積50%径(D50)を意味する。粒度分布は、レーザー散乱粒度分布測定装置で測定した頻度分布および累積体積分布曲線のことをいう。

なお、本発明において、全体積を100%とした累積カーブにおいて、その累積カーブが5%、20%、80%、95%となる点の粒径を、それぞれ体積基準累積5%径(D5)、体積基準累積20%径(D20)、体積基準累積80%径(D80)、体積基準累積95%径(D95)という。粒径の測定は、水媒体に超音波処理などで十分に分散させて粒度分布を測定する(例えば、Leeds & Northrup社製マイクロトラックHRAX-100などを用いる)ことにより行なわれる。

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物の平均粒径D50が3μm未満であると一般的に粒径1μm以下の粒子を除去することが困難となり、安全性、電圧保持性、厚膜均一塗布性が乏しくなるので好ましくない。一方、D50が20μm以上であると、一般的に粒径40μm以上の粒子を除去することが困難となり、粗大粒子による電極塗布面の筋むらが生じる一方、電池のハイレート特性や初期容量が低下し易くなるので好ましくない。特に好ましい平均粒径D50は5から15μmである。

さらに、本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物は、粒径1μm未満の粒



子の体積分率が0.1%以下であり、かつ粒径40 $\mu$ m超の粒子の体積分率が0.5%以下である場合が好ましい。粒径1 $\mu$ m未満の粒子の体積分率が0.1%より大きい場合には、安全性や電圧保持性が低下し易くなるので好ましくない。粒径40 $\mu$ m超の粒子の体積分率が0.5%を越えると粗大粒子による電極塗布面の筋むらが生じ易くなるので好ましくない。なかでも、粒径1 $\mu$ m未満の粒子の体積分率が0.01%以下であり、かつ粒径40 $\mu$ m超の粒子の体積分率が0.1%以下である場合が特に好ましい。

また、本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物は、その体積基準累積5%径D<sub>5</sub>が2 $\mu$ m以上であり、体積基準累積95%径が30 $\mu$ m以下である場合が好ましい。D<sub>5</sub>が2 $\mu$ mより小さいと、一般的に粒径1 $\mu$ m以下の粒子を除去することが困難となり、安全性、電圧保持性、厚膜均一塗布性が乏しくなるので好ましくない。一方、D<sub>95</sub>が30 $\mu$ mより大きいと、一般的に粒径40 $\mu$ m以上の粒子を除去することが困難となり、粗大粒子による電極塗布面の筋むらが生じる一方、電池のハイレート特性や初期容量が低下し易くなるので好ましくない。なかでも、好ましくは、D<sub>5</sub>が3 $\mu$ m以上であり、D<sub>95</sub>が20 $\mu$ m以下であるのが特に好ましい。

本発明においては、特に好ましいリチウム遷移金属複合酸化物として、累積体積分率が20%における曲線の勾配が7.5%/ $\mu$ m以下で、累積体積分率が80%における曲線の勾配が4.5%/ $\mu$ m以上で、かつ粒径1 $\mu$ m未満の粒子の体積分率が0.01%以下であり、かつ粒径40 $\mu$ m超の粒子の体積分率が0.1%以下であり、かつ体積基準累積5%径が3 $\mu$ m以上であり、体積基準累積95%径が20 $\mu$ m以下であるリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

本発明は、さらに、リチウム遷移金属複合酸化物粉末を0.3 t/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス圧縮後において、粒径1 $\mu$ m未満の体積分率が0.1%以下であるリチウム遷移金属複合酸化物を提供する。リチウム遷移金属複合酸化物粉末は焼成方法ならびに焼成条件等により、塗工スラリー作製前に粒径1 $\mu$ m未満の体積分率が0.01%以下であっても、アルミニウム箔等の集電体への塗工、乾燥、プレスにより粒径分布が変化する場合があることが見出された。これは、プレス時に二次粒子の凝集力が弱い部分において、プレス時の剪断力により二次粒子の変形、崩壊が起こるためと思われる。いずれにしてもかかる場合、電池の安全性の

低下を引き起こすので好ましくない。かかる粉体の二次粒子の構造安定性を評価する方法について検討した結果、 $0.3 \text{ t/cm}^2$ の圧力でプレス圧縮後において、粒径  $1 \mu\text{m}$  未満の体積分率が  $0.1\%$  以下であるリチウム遷移金属複合酸化物を用いることが効果があることが判明した。粒径  $1 \mu\text{m}$  未満の体積分率が  $0.1\%$  以上であると電池の安全性が低下する。好ましくは  $0.3 \text{ t/cm}^2$  の圧力でプレス圧縮後において、粒径  $1 \mu\text{m}$  未満の体積分率が  $0.01\%$  以下である。

また、本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物の粉末を  $0.3 \text{ t/cm}^2$  の圧力でプレスした場合、電極としての体積容量密度の向上からして、粉末の見かけ密度は、MがCoまたはNiのとき、 $2.9 \text{ g/cm}^3$  以上、特には、 $3.1 \text{ g/cm}^3$  以上であるのが好ましい。また、MがNiのときは、見かけ密度は  $2.5 \text{ g/cm}^3$  以上、特には  $2.7 \text{ g/cm}^3$  以上であるのが好ましい。一方、上記見かけ密度は、好ましくは4以下であるのが好ましい。見かけ密度が4より大きい場合には、電極として使用したときの電池の内部抵抗が高くなるので好ましくない。

さらに、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を圧縮プレスにより高密度に充填し、正極の体積容量密度を高めるためには、二次粒子内部の空隙の少ない粉体を用いることが好ましいことが判明した。二次粒子内部の空隙率は、水銀圧入式ポロシメータにより測定できる。一般的に細孔直径  $0.006 \sim 100 \mu\text{m}$  までの細孔体積の微分値と、積分値（累積細孔体積  $\text{cc/g}$ ）が求められる。具体的には、細孔直径  $1 \mu\text{m}$  以下の累積細孔体積は、 $0.03 \text{ cc/g}$  以下が好ましい。さらに好ましくは  $0.01 \text{ cc/g}$  以下が好ましい。

さらに、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物では、MがCoであり、かつyが0である場合、CuK $\alpha$ を線源とするX線回折によって測定される、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  の(110)面回折ピーク半値幅が  $0.070 \sim 0.110^\circ$  であることが好ましいことが判明した。上記の回折ピーク半値幅とは、ピーク高さの二分の一におけるピーク幅を意味し、リチウム含有複合酸化物の特定方向の結晶子径を反映し、結晶子径は小さいほど、半値幅が大きくなる関係にあると思われる。上記半値幅が  $0.070^\circ$  未満であると、正極活物質として用いたリチウム二次電池の充放電サイクル耐久性、初期容量、平均放電電圧、あるいは安全性が低下する。一方上記半値幅が  $0.110^\circ$  を超えると、リチウム二次電池の初

期容量、安全性が低下する。上記半値幅が $0.080 \sim 0.100^\circ$ であるのが特に好ましい。

また、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物では、MがCoであり、MがTi、Zr、Hf、V、NbおよびTaの群より選んだ少なくとも一種であり、かつyは、 $0.0005 \leq y \leq 0.02$ である場合、CuK $\alpha$ を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピーク半値幅が $0.080 \sim 0.180^\circ$ であることが好ましいことが判明した。yが0.0005より小さいと、サイクル耐久性および低温作動性向上効果が少なくなり、一方、yが0.02より大きいと、初期容量が低下するので好ましくない。なかでも、 $0.001 \leq y \leq 0.01$ が好ましく、さらには $0.002 \leq y \leq 0.007$ である。上記半値幅が $0.080^\circ$ 未満であると、正極活物質として用いた電池の充放電サイクル耐久性、初期容量、平均放電電圧、或いは安全性が低下する。一方、上記半値幅が $0.180^\circ$ を超えると電池の初期容量、安全性が低下するので好ましくない。半値幅は $0.100 \sim 0.165^\circ$ が特に好ましい。

また、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物において、MがNiである場合、CuK $\alpha$ 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面回折ピーク半値幅が $0.13 \sim 0.20^\circ$ であるのが好ましいことが判明した。上記半値幅が $0.13^\circ$ よりも小さいと充放電サイクル耐久性、初期容量、平均放電電圧、あるいは安全性が低下する。一方、上記半値幅が $0.20^\circ$ を超えると、初期容量、安全性が低下するので好ましくない。なかでも、上記半値幅は、 $0.14 \sim 0.17^\circ$ であるのが特に好ましい。

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物は種々の方法で製造され、その製造方法は制限されるものではないが、好ましくは次のようにして製造される。例えば、MがCoである場合、このリチウムコバルト複合酸化物は、リチウム源としては、炭酸リチウムあるいは水酸化リチウムが好ましい。コバルト源としては、四三酸化コバルト、オキシ水酸化コバルトが好ましい。本発明の粒度分布ならびに物性値を有するリチウムコバルト複合酸化物は、特にコバルト源の粒度分布および比表面積を制御し、かつリチウム源とコバルト源の混合粉体を $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ で酸素含有雰囲気中で5～20時間焼成処理し、得られた焼成物を冷却後、粉碎、分級することにより製造される。四三酸化コバルトを用いる場合は平均粒径1～

20  $\mu\text{m}$  かつ比表面積が 0.5 ~ 5  $\text{m}^2/\text{g}$  の粉末が好ましく用いられる。オキシ水酸化コバルトを用いる場合は平均粒径 1 ~ 20  $\mu\text{m}$  で、かつ比表面積が 2 ~ 200  $\text{m}^2/\text{g}$  の粉末が好ましく用いられる。オキシ水酸化コバルトの平均粒径は 4 ~ 15  $\mu\text{m}$  が特に好ましい。

リチウム源として、炭酸リチウムを用いる場合は、平均粒径 1 ~ 50  $\mu\text{m}$  で、かつ比表面積が 0.1 ~ 10  $\text{m}^2/\text{g}$  の粉末が好ましく用いられる。本発明のリチウムコバルト複合酸化物はオキシ水酸化コバルトと炭酸リチウムを原料にして混合焼成することにより製造するのが好ましい。

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物において、M が Co である場合の元素 N の原料としては、酸化物または水酸化物が使用される。かかる酸化物または水酸化物としては、N がタンタルの場合は  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  が例示され、チタンの場合は酸化チタン  $\text{TiO}_2$  が例示される。酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型があるが、特にアナターゼ型を用いると電池特性が良いので好ましい。N がニオブの場合は  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  が例示され、ジルコニウムの場合は  $\text{ZrO}_2$  が例示される。N がハフニウムの場合は  $\text{HfO}_2$  が例示され、バナジウムの場合は  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VO}_2$  が例示される。これらの酸化物あるいは水酸化物の平均粒径が 5  $\mu\text{m}$  を超えると、正極活物質粒子内における元素 N の分布が不均一になる結果、電池性能に関する元素 N の添加効果が低下するので好ましくない。かかる酸化物あるいは水酸化物の好ましい平均粒径は 1  $\mu\text{m}$  以下であり、特に好ましくは 0.3  $\mu\text{m}$  以下である。

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物において、M が Co である場合、元素 N の酸化物あるいは水酸化物の比表面積が 1  $\text{m}^2/\text{g}$  未満であると、反応性が低下する結果、電池性能に関する元素 N の添加効果が低下するので好ましくない。また、元素 N の酸化物あるいは水酸化物の比表面積が 100  $\text{m}^2/\text{g}$  を超えると、元素 N が結晶格子内に均一に組み込まれる結果、電池性能に関する元素 N の添加効果が低下するので好ましくない。元素 N の酸化物あるいは水酸化物の好ましい比表面積は 2 ~ 20  $\text{m}^2/\text{g}$  である。

本発明において、M が Ni である場合のリチウムニッケル複合酸化物も、種々の方法で製造される。リチウム源としては、炭酸リチウムあるいは水酸化リチウムが好ましく用いられる。ニッケル源としては、酸化ニッケル、オキシ水酸化ニ

ッケル、水酸化ニッケルなどが好ましく用いられる。本発明において、元素MがNiであり、例えば、元素NがCoである場合、ニッケル源とコバルト源を予め共沈などの方法で均一な混合水酸化物もしくは均一な混合酸化物とした後、炭酸リチウムあるいは水酸化リチウムと混合焼成する方法が、均一なリチウム-ニッケル-コバルト複合酸化物が形成でき、高い容量と優れたサイクル耐久性が得られるので好ましい。

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物からリチウム二次電池用の正極を製造する場合には、かかる複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチェンブラックなどのカーボン系導電材と結合材を混合することにより形成される。上記結合材には、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂などが用いられる。

上記本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の粉末、導電材および結合材を溶媒または分散媒を使用し、スラリーまたは混練物とし、これをアルミニウム箔、ステンレス箔などの正極集電体に塗布などにより担持せしめてリチウム二次電池用の正極板が製造される。

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム二次電池において、セパレータとしては、多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンのフィルムなどが使用される。また、電池の電解質溶液の溶媒としては、種々の溶媒が使用できるが、なかでも炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート（EC）などが例示される。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどが例示される。

本発明では、上記炭酸エステルを単独で又は2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。

また、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム二

次電池においては、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社製：商品名カイナー）あるいはフッ化ビニリデンーパーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を含むゲルポリマー電解質としても良い。

上記の電解質溶媒またはポリマー電解質に添加される溶質としては、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上が好ましく使用される。上記リチウム塩からなる電解質溶媒またはポリマー電解質対して、 $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ （リットル）の濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。なかでも、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ が特に好ましい。

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池において、負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物などが挙げられる。炭素材料としては、種々の熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛などを使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔などが用いられる。かかる負極は、上記活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることにより好ましくは製造される。

本発明のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状、フィルム状、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形などが用途に応じて選択される。

#### 実施例

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはもちろんである。なお、下記において、例1～例7は、本発明の実施例であり、例8～例14までは、比較例である。

#### [例1]

比表面積が $65 \text{ m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、かつ比表面積が1.

$2\text{ m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCoO}_2$ となるように配合した。これら2種の粉末を乾式混合した後、空气中、 $930^\circ\text{C}$ で12時間焼成した。焼成物を平均粒径が約 $10\text{ }\mu\text{m}$ となるように粉砕、分級することにより $\text{LiCoO}_2$ 粉末を得た。

焼成、粉砕、次いで分級した後の $\text{LiCoO}_2$ 粉末について、X線回折装置（理学電機社製RINT 2100型）を用いてX線回折スペクトルを得た。 $\text{Cu K}\alpha$ 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の（110）面の回折ピーク半値幅は $0.089^\circ$ であった。また、この $\text{LiCoO}_2$ 粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径 $0.006 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は $0.01\text{ cc/g}$ 以下であった。

また、上記 $\text{LiCoO}_2$ 粉末の粒度分布をレーザー散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した結果を表1に示す。さらに、その累積体積分分布曲線を図1に、粒径頻度分布曲線を図2に示す。これらの結果よりD5の粒径は $4.4\text{ }\mu\text{m}$ であり、D95の粒径は $17.8\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の体積分率は0%、粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配が $6.7\%/ \mu\text{m}$ 、累積体積分率が80%における曲線の勾配が $6.4\%/ \mu\text{m}$ で、かつ平均粒径D50が $10.3\text{ }\mu\text{m}$ であることが判る。

上記 $\text{LiCoO}_2$ 粉末を油圧プレス機により、 $0.3\text{ t/cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は $3.15\text{ g/cm}^3$ であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の体積分率は0%であった。

上記の $\text{LiCoO}_2$ 粉末と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン粉末とを90/5/5の質量比で混合し、N-メチルピロリドンを添加してスラリーを作製し、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔にドクターブレードを用いて片面塗工した。塗工面には筋などの発生は無く、平滑な塗工面が得られた。また、密着性も良好であった。乾燥し、ロールプレス圧延することによりリチウム電池用の正極体シートを作製した。圧延後の正極体の厚みと電極層の単位面積当たりの重量から電極層の密度を測定したところ $3.28\text{ g/cm}^3$ であった。

そして、上記正極体シートを打ち抜いたものを正極に用い、厚さ $500\text{ }\mu\text{m}$ の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔 $20\text{ }\mu\text{m}$ を使用し、セバ

レータには厚さ  $25\mu\text{m}$  の多孔質ポリプロピレンを用い、さらに電解液には、濃度  $1\text{M}$  の  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  ( $1:1$ ) 溶液 ( $\text{LiPF}_6$  を溶質とする  $\text{EC}$  と  $\text{DEC}$  との質量比 ( $1:1$ ) の混合溶液を意味する。後記する溶媒もこれに準じる。) を用いてステンレス製簡易密閉セル型リチウム電池をアルゴングローブボックス内で3個組み立てた。また別個に、電解液として、濃度  $1\text{M}$  の  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  ( $1:1:2$ ) 溶液を用いてステンレス製簡易密閉セル型電池をアルゴングローブボックス内で1個組み立てた。

上記電解液として  $\text{EC}+\text{DEC}$  ( $1:1$ ) 溶液を用いた1個の電池については、 $25^\circ\text{C}$  にて正極活物質  $1\text{g}$  につき  $75\text{mA}$  の負荷電流で  $4.3\text{V}$  まで充電し、正極活物質  $1\text{g}$  につき  $75\text{mA}$  の負荷電流にて  $2.5\text{V}$  まで放電して初期放電容量を求めた。さらに電極層の密度と重量当たりの容量から体積容量密度を求めた。また、この電池について、引き続き充放電サイクル試験を30回行なった。その結果、 $25^\circ\text{C}$ 、 $2.5\sim 4.3\text{V}$  における正極電極層の初期体積容量密度は、 $441\text{mAh}/\text{cm}^3$  電極層であり、30回充放電サイクル後の体積容量密度は  $427\text{mAh}/\text{cm}^3$  であり、容量維持率は  $97\%$  であった。

また、上記電解液として  $\text{EC}+\text{DEC}$  ( $1:1$ ) 溶液を用いた残りの2個の電池については、それぞれ  $4.3\text{V}$  で10時間、および  $4.7\text{V}$  で12時間充電し、アルゴングローブボックス内で解体し、充電後の正極体シートを取り出し、その正極体シートを洗滌後、径  $3\text{mm}$  に打ち抜き、 $\text{EC}$  とともにアルミカプセルに密閉し、走査型差動熱量計にて  $5^\circ\text{C}/\text{分}$  の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、 $4.3\text{V}$  充電品の発熱開始温度は  $162^\circ\text{C}$  であり、 $4.7\text{V}$  充電品の発熱開始温度は  $95^\circ\text{C}$  であった。

また、上記電解液として  $\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  ( $1:1:2$ ) 溶液を用いた電池は  $25^\circ\text{C}$  にて充電後、 $-25^\circ\text{C}$  に冷却し、正極活物質  $1\text{g}$  につき  $75\text{mA}$  の負荷電流にて  $2.5\text{V}$  まで放電して  $-25^\circ\text{C}$  における初期放電容量を求めることにより、 $25^\circ\text{C}$  における初期容量を  $100\%$  とした際の  $-25^\circ\text{C}$  における容量発現率を求めた結果、 $-25^\circ\text{C}$  における容量発現率は  $88\%$  であった。

#### [例2]

例1と同様に、比表面積が  $87\text{m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化コバルト粉末と、かつ比表面積が  $1.0\text{m}^2/\text{g}$  の炭酸リチウム粉末とを混合した。混合比は焼成後  $\text{L}$



i Co O<sub>2</sub>となるように配合した。これら2種の粉末を乾式混合した後、例1と同様にして大気中で、900℃にて12時間焼成した。

平均粒径が約15 μmとなるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径0.006~1 μmについての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は0.01 cc/g以下であった。

この粉碎、分級後の粉末について、例1と同様にして、粒度分布を測定した結果、D5の粒径は7.4 μm、D95の粒径は24.1 μm、粒径1 μm未満の体積分率は0%、粒径40 μm以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配は5.8%/μm、累積体積分率が80%における曲線の勾配は5.4%/μmで、かつ平均粒径D50は15.3 μmであった。

この粉末を油圧プレス機により、0.3 t/cm<sup>2</sup>でプレスしたところプレス後の見かけ密度は3.25 g/cm<sup>3</sup>であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径1 μm以下の体積分率は0%であった。

例1と同様にして、X線回折スペクトルを得たところ、Cu Kα線を使用したこの粉末X線回折において、2θ=66.5±1°付近の(110)面の回折ピーク半値幅は0.095°であった。また、例1と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度、4.3 V充電品および4.7 V充電品の発熱開始温度を求めた。電解液に1M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1)溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は442 mAh/cm<sup>3</sup>、4.3 V充電品および4.7 V充電品の発熱開始温度はそれぞれ161℃、92℃であった。また、電解液にEC+DEC+EMC (1:1:2)溶液を用いた電池は25℃にて充電後、-25℃に冷却し、正極活物質1 gにつき75 mAの負荷電流にて2.5 Vまで放電して-25℃における初期放電容量を求めることにより、25℃における初期容量を100%とした際の-25℃における容量発現率を求めた結果、-25℃における容量発現率は87%であった。

### [例3]

例1と同様に比表面積が65 m<sup>2</sup>/gのオキシ水酸化コバルト粉末と、かつ比表面積が1.2 m<sup>2</sup>/gの炭酸リチウム粉末を用い、比表面積が9 m<sup>2</sup>/gのア

ナターゼ型二酸化チタン粉末とを混合した。混合比は焼成後  $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$  となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、例1と同様にして大気中で、 $900^\circ\text{C}$ にて12時間焼成した。

平均粒径が約  $1.5\ \mu\text{m}$  となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径  $0.006\sim 1\ \mu\text{m}$  についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は  $0.01\ \text{cc/g}$  以下であった。

この粉碎、分級後の粉末について、例1と同様にして、粒度分布を測定した結果、D5の粒径は  $5.2\ \mu\text{m}$ 、D95の粒径は  $25.9\ \mu\text{m}$ 、粒径  $1\ \mu\text{m}$  未満の体積分率は0%、粒径  $40\ \mu\text{m}$  以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配は  $3.9\ \%/ \mu\text{m}$ 、累積体積分率が80%における曲線の勾配は  $4.9\ \%/ \mu\text{m}$ 、かつ平均粒径D50は  $15.1\ \mu\text{m}$  であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3\ \text{t/cm}^2$  でプレスしたところプレス後の見かけ密度は  $3.30\ \text{g/cm}^3$  であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下の体積分率は0%であった。

例1と同様にして、X線回折スペクトルを得たところ、 $\text{CuK}\alpha$  線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  付近の(110)面の回折ピーク半値幅は  $0.122^\circ$  であった。例1と同様にして、電解液に濃度1Mの  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (1:1) 溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度を求めた。正極電極層の初期体積容量密度は  $444\ \text{mAh/cm}^3$ 、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度はそれぞれ  $158^\circ\text{C}$ 、 $93^\circ\text{C}$  であった。

また、電解液に濃度1Mの  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  (1:1:2) 溶液を用いた電池は  $25^\circ\text{C}$  にて充電後、 $-25^\circ\text{C}$  に冷却し、正極活物質  $1\ \text{g}$  につき  $75\ \text{mA}$  の負荷電流にて  $2.5\ \text{V}$  まで放電して  $-25^\circ\text{C}$  における初期放電容量を求めることにより、 $25^\circ\text{C}$  における初期容量を100%とした際の  $-25^\circ\text{C}$  での容量発現率を求めた結果、 $-25^\circ\text{C}$  における容量発現率は94%であった。

#### [例4]

例1と同様に、比表面積が  $87\ \text{m}^2/\text{g}$  のオキシ水酸化コバルト粉末と、かつ比表面積が  $1.0\ \text{m}^2/\text{g}$  の炭酸リチウム粉末を用い、比表面積が  $5.3\ \text{m}^2/\text{g}$

gの酸化ニオブ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Nb}_{0.002}\text{O}_2$ となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、空气中で、 $900^\circ\text{C}$ にて12時間焼成した。

平均粒径が約 $10\mu\text{m}$ となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径 $0.006\sim 1\mu\text{m}$ についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は $0.01\text{cc/g}$ 以下であった。

この粉碎、分級後の粉末について、例1と同様にして、粒度分布を測定した結果、D5の粒径は $3.0\mu\text{m}$ であり、D95の粒径は $17.7\mu\text{m}$ 、粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の体積分率は0%、粒径 $40\mu\text{m}$ 以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配が $3.9\%/ \mu\text{m}$ 、累積体積分率が80%における曲線の勾配が $6.0\%/ \mu\text{m}$ 、かつ平均粒径D50が $9.8\mu\text{m}$ であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3\text{t}/\text{cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は $3.32\text{g}/\text{cm}^3$ であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の体積分率は0%であった。

例1と同様にして、X線回折スペクトルを得たところ、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は $0.113^\circ$ であった。例1と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度を求めた。電解液に濃度1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1)溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は $447\text{mAh}/\text{cm}^3$ 、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度はそれぞれ $157^\circ\text{C}$ 、 $93^\circ\text{C}$ であった。また、電解液に濃度1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$ (1:1:2)溶液を用いた電池は $25^\circ\text{C}$ にて充電後、 $-25^\circ\text{C}$ に冷却し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して $-25^\circ\text{C}$ における初期放電容量を求めることにより、 $25^\circ\text{C}$ における初期容量を100%とした際の $-25^\circ\text{C}$ における容量発現率を求めた結果、 $-25^\circ\text{C}$ における容量発現率は94%であった。

また、上記において、酸化ニオブの代わりに酸化タンタル、酸化ジルコニウムを用いて得られたリチウム複合酸化物粉末を正極に使用した電池においても低温特性改良効果が認められた。

## [例5]

例1と同様に、比表面積が $65\text{ m}^2/\text{g}$ のオキシ水酸化コバルト粉末と、かつ比表面積が $1.2\text{ m}^2/\text{g}$ の炭酸リチウム粉末とを混合し、さらに比表面積が $9\text{ m}^2/\text{g}$ のアナターゼ型二酸化チタン粉末とを混合した。混合比は焼成後 $\text{LiCo}_{0.998}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ となるように配合した。これら3種の粉末を乾式混合した後、例1と同様にして大気中で、 $850^\circ\text{C}$ にて12時間焼成した。

平均粒径が約 $15\text{ }\mu\text{m}$ となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径 $0.006\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は $0.01\text{ cc/g}$ 以下であった。

焼成、粉碎、次いで分級後の粉末について、例1と同様にして、粒度分布を測定した結果、D5の粒径は $3.0\text{ }\mu\text{m}$ であり、D95の粒径は $17.7\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の体積分率は0%、粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上の体積分率は0%であった。また、累積体積分率が20%における曲線の勾配は $3.8\%/ \mu\text{m}$ 、累積体積分率が80%における曲線の勾配は $5.7\%/ \mu\text{m}$ 、かつ平均粒径D50が $14.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3\text{ t/cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は $3.22\text{ g/cm}^3$ であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の体積分率は2.3%であり、プレスにより $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉が生成していることが判った。

例1と同様にX線回折スペクトルを得たところ、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は $0.121^\circ$ であった。例1と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度を求めた。電解液に濃度1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1)溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は $443\text{ mAh/cm}^3$ 、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度はそれぞれ $154^\circ\text{C}$ 、 $89^\circ\text{C}$ であった。また、電解液に濃度1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$ (1:1:2)溶液を用いた電池は $25^\circ\text{C}$ にて充電後、 $-25^\circ\text{C}$ に冷却し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して $-25^\circ\text{C}$ における初期放電容量を求めることにより、

25℃における初期容量を100%とした際の-25℃における容量発現率を求めた結果、-25℃における容量発現率は94%であった。

[例6]

オキシ水酸化コバルトの替わりに比表面積0.61m<sup>2</sup>/gの四三酸化コバルトを用いた他は、例1と同様にしてLiCoO<sub>2</sub>粉末を製造した。焼成後の粉末について、例1と同様にして、X線回折スペクトルを得たところ、CuK $\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  付近の(110)面の回折ピーク半値幅は0.130°であった。

平均粒径が約3 $\mu$ mとなるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径0.006~1 $\mu$ mについての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は0.01cc/g以下であった。

D5の粒径は0.45 $\mu$ mであり、D95の粒径は4.6 $\mu$ m、粒径1 $\mu$ m未満の体積分率は14%、粒径40 $\mu$ m以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配が4.1%/ $\mu$ m、累積体積分率が80%における曲線の勾配が5.5%/ $\mu$ mかつ平均粒径D50が3.1 $\mu$ mであった。この粉末を油圧プレス機により、0.3t/cm<sup>2</sup>でプレスしたところプレス後の見かけ密度は3.25g/cm<sup>3</sup>であった。

例1と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度を求めた。電解液に濃度1MのLiPF<sub>6</sub>/EC+DEC(1:1)溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は432mAh/cm<sup>3</sup>、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度はそれぞれ145℃、83℃であった。また、電解液に濃度1MのLiPF<sub>6</sub>/EC+DEC+EMC(1:1:2)溶液を用いた電池は25℃にて充電後、-25℃に冷却し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して-25℃における初期放電容量を求めることにより、25℃における初期容量を100%とした際の-25℃における容量発現率を求めた結果、-25℃における容量発現率は89%であった。

[例7]

ニッケルとコバルトのアンミン錯体を炭酸ガスで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケル-コバルト共沈水酸化物(原子比0.8:0.2)と水酸化リチウ

μ 1 水和物粉末を混合し、20時間、515℃にて焼成を行った。さらに酸素40体積%の酸素-窒素気流下で、770℃にて8時間保持して焼成を行った。焼成後、平均粒径が約9 μ mとなるように粉碎、分級をおこなった。

得られた粉末について例1と同様にX線回折スペクトルを得たところ、Cu K α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$  付近の(110)面の回折ピーク半値幅は $0.152^\circ$ であった。水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径0.006~1 μ mについての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は0.01 cc/g以下であった。

この粉碎、分級後の粉末について、例1と同様にして、粒度分布を測定した結果、D5の粒径は3.3 μ mであり、D95の粒径は18.6 μ m、粒径1 μ m未満の体積分率は0%、粒径40 μ m以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配が5.1%/μ m、累積体積分率が80%における曲線の勾配が6.4%/μ mかつ 平均粒径D50が9.6 μ mであった。

この粉末を油圧プレス機により、0.3 t/cm<sup>2</sup>でプレスしたところプレス後の見かけ密度は3.21 g/cm<sup>3</sup>であった。このプレスされたペレットを手でぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径1 μ m以下の体積分率は0%であった。

例1と同様に、X線回折スペクトルを得たところ、Cu K α 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  付近の(110)面の回折ピーク半値幅は $0.113^\circ$ であった。例1と同様にして、ここで合成したLiNi<sub>0.80</sub>Co<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub>粉末を用いて2.7~4.3 Vにおける正極電極層の初期体積容量密度を求めた。電解液に1M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1)を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は536 mAh/cm<sup>3</sup>であった。

#### [例8]

オキシ水酸化コバルトの代わりに比表面積0.89 m<sup>2</sup>/gの四三酸化コバルトを用いた他は、例1と同様にしてLiCoO<sub>2</sub>粉末を製造した。平均粒径が約9 μ mとなるように粉碎・分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径0.006~1 μ mについての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は0.01 cc/g以下であった。

また、例1と同様にして粒度分布を測定した結果を表2に示す。また、その累

積体積分分布曲線を図3に、粒径頻度分布曲線を図4に示す。これらの結果よりD<sub>50</sub>の粒径は5.19  $\mu\text{m}$ であり、D<sub>95</sub>の粒径は15.2  $\mu\text{m}$ 、粒径1  $\mu\text{m}$ 未満の体積分率は0%、粒径40  $\mu\text{m}$ 以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配は13.1%/  $\mu\text{m}$ 、累積体積分率が80%における曲線の勾配は7.5%/  $\mu\text{m}$ であり、かつ平均粒径D<sub>50</sub>が8.9  $\mu\text{m}$ であることが判る。この粉末を油圧プレス機により、0.3 t/  $\text{cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は2.85 g/  $\text{cm}^3$ であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径1  $\mu\text{m}$ 以下の体積分率は0%であった。

例1と同様にX線回折スペクトルを得たところ、Cu K $\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は0.133°であった。例1と同様にして、正極電極層の初期体積分容量密度、4.3 V充電品および4.7 V充電品の発熱開始温度を求めた。電解液に1M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1)を用いた電池の正極電極層の初期体積分容量密度は411 mAh/  $\text{cm}^3$ 、4.3 V充電品および4.7 V充電品の発熱開始温度はそれぞれ151℃、88℃であった。また、電解液に1M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC+EMC (1:1:2)溶液を用いた電池は25℃にて充電後、-25℃に冷却し、正極活物質1 gにつき75 mAの負荷電流にて2.5 Vまで放電して-25℃における初期放電容量を求めることにより、25℃における初期容量を100%とした際の-25℃における容量発現率を求めた結果、-25℃における容量発現率は89%であった。

[例9]

例1において、比表面積が30 m<sup>2</sup>/gのオキシ水酸化コバルト粉末と、かつ比表面積が0.35 m<sup>2</sup>/gの炭酸リチウム粉末とを混合した。混合比は焼成後LiCoO<sub>2</sub>となるように配合した。これら2種の粉末を乾式混合した後、空气中、930℃で12時間焼成した。例1と同様な方法でLiCoO<sub>2</sub>粉末を製造した。

平均粒径が約12  $\mu\text{m}$ となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径0.006~1  $\mu\text{m}$ についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は0.01 cc/g以下であった。

この粉碎、分級後の粉末  $\text{LiCoO}_2$  について、例 1 と同様にして粒度分布を測定した結果、D 5 の粒径は  $6.3 \mu\text{m}$  であり、D 95 の粒径は  $19.3 \mu\text{m}$ 、粒径  $1 \mu\text{m}$  未満の体積分率は 0 %、粒径  $40 \mu\text{m}$  以上の体積分率は 0 % であり、累積体積分率が 20 % における曲線の勾配は  $10.3 \%/ \mu\text{m}$ 、累積体積分率が 80 % における曲線の勾配は  $7.1 \%/ \mu\text{m}$  で、かつ平均粒径 D 50 が  $11.9 \mu\text{m}$  であることが判る。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3 \text{ t} / \text{cm}^2$  でプレスしたところプレス後の見かけ密度は  $2.91 \text{ g} / \text{cm}^3$  であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の体積分率は 0 % であった。

例 1 と同様にして X 線回折スペクトルを得たところ、 $\text{CuK}\alpha$  線を使用したこの粉末 X 線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は  $0.087^\circ$  であった。例 1 と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度、4.3 V 充電品および 4.7 V 充電品の発熱開始温度を求めた。電解液に 1 M  $\text{LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DEC}$  (1:1) を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は  $414 \text{ mAh} / \text{cm}^3$ 、4.3 V 充電品および 4.7 V 充電品の発熱開始温度はそれぞれ  $157^\circ\text{C}$ 、 $88^\circ\text{C}$  であった。また、電解液に濃度 1 M の  $\text{LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DEC} + \text{EMC}$  (1:1:2) 溶液を用いた電池は  $25^\circ\text{C}$  にて充電後、 $-25^\circ\text{C}$  に冷却し、正極活物質 1 g につき 75 mA の負荷電流にて 2.5 V まで放電して  $-25^\circ\text{C}$  における初期放電容量を求めることにより、 $25^\circ\text{C}$  における初期容量を 100 % とした際の  $-25^\circ\text{C}$  における容量発現率を求めた結果、 $-25^\circ\text{C}$  における容量発現率は 88 % であった。

#### [例 10]

オキシ水酸化コバルトの替わりに比表面積  $1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$  の四三酸化コバルトを用いた他は、例 1 と同様にして  $\text{LiCoO}_2$  粉末を製造した。焼成後の粉末について、例 1 と同様にして、X 線回折スペクトルを得たところ、 $\text{CuK}\alpha$  線を使用した粉末 X 線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は  $0.130^\circ$  であった。

平均粒径が約  $9 \mu\text{m}$  となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径  $0.006 \sim 1 \mu\text{m}$  についての累積細孔体積を測定



した結果、細孔体積は $0.01 \text{ cc/g}$ 以下であった。

D5の粒径は $5.22 \mu\text{m}$ であり、D95の粒径は $15.9 \mu\text{m}$ 、粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満の体積分率は0%、粒径 $40 \mu\text{m}$ 以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配は $20.3\%/\mu\text{m}$ 、累積体積分率が80%における曲線の勾配は $14.7\%/\mu\text{m}$ であり、かつ平均粒径D50が $9.2 \mu\text{m}$ であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3 \text{ t/cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は $2.72 \text{ g/cm}^3$ であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の体積分率は0%であった。

例1と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度を求めた。電解液に濃度1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (1:1) 溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は $399 \text{ mAh/cm}^3$ 、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度はそれぞれ $150^\circ\text{C}$ 、 $87^\circ\text{C}$ であった。また、電解液に濃度1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  (1:1:2) 溶液を用いた電池は $25^\circ\text{C}$ にて充電後、 $-25^\circ\text{C}$ に冷却し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して $-25^\circ\text{C}$ における初期放電容量を求めることにより、 $25^\circ\text{C}$ における初期容量を100%とした際の $-25^\circ\text{C}$ における容量発現率を求めた結果、 $-25^\circ\text{C}$ における容量発現率は87%であった。

#### [例11]

オキシ水酸化コバルトの替わりに比表面積 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の四三酸化コバルトを用いた他は、例1と同様にして $\text{LiCoO}_2$ 粉末を製造した。焼成後の粉末について、例1と同様にして、X線回折スペクトルを得たところ、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は $0.135^\circ$ であった。

平均粒径が約 $10 \mu\text{m}$ となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径 $0.006 \sim 1 \mu\text{m}$ についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は $0.01 \text{ cc/g}$ 以下であった。

D5の粒径は $5.16 \mu\text{m}$ であり、D95の粒径は $14.8 \mu\text{m}$ 、粒径 $1 \mu\text{m}$

未満の体積分率は0%、粒径 $40\mu\text{m}$ 以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配は $6.3\%/ \mu\text{m}$ 、累積体積分率が80%における曲線の勾配は $2.5\%/ \mu\text{m}$ かつ 平均粒径 $D_{50}$ が $9.8\mu\text{m}$ であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3\text{t}/\text{cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は $2.98\text{g}/\text{cm}^3$ であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の体積分率は0%であった。

例1と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度、 $4.3\text{V}$ 充電品および $4.7\text{V}$ 充電品の発熱開始温度を求めた。電解液に濃度 $1\text{M}$ の $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (1:1) 溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は $399\text{mAh}/\text{cm}^3$ 、 $4.3\text{V}$ 充電品および $4.7\text{V}$ 充電品の発熱開始温度はそれぞれ $151^\circ\text{C}$ 、 $87^\circ\text{C}$ であった。また、電解液に濃度 $1\text{M}$ の $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  (1:1:2) 溶液を用いた電池は $25^\circ\text{C}$ にて充電後、 $-25^\circ\text{C}$ に冷却し、正極活物質 $1\text{g}$ につき $75\text{mA}$ の負荷電流にて $2.5\text{V}$ まで放電して $-25^\circ\text{C}$ における初期放電容量を求めることにより、 $25^\circ\text{C}$ における初期容量を100%とした際の $-25^\circ\text{C}$ における容量発現率を求めた結果、 $-25^\circ\text{C}$ における容量発現率は89%であった。

#### [例12]

オキシ水酸化コバルトの替わりに比表面積 $0.75\text{m}^2/\text{g}$ の四三酸化コバルトを用いた他は、例1と同様にして $\text{LiCoO}_2$ 粉末を製造した。焼成後の粉末について、例1と同様にしてX線回折スペクトルを得たところ、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta=66.5\pm1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は $0.132^\circ$ であった。

平均粒径が約 $10\mu\text{m}$ となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径 $0.006\sim1\mu\text{m}$ についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は $0.01\text{cc}/\text{g}$ 以下であった。

$D_5$ の粒径は $5.76\mu\text{m}$ 、 $D_{95}$ の粒径は $15.8\mu\text{m}$ 、粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の体積分率は0%、粒径 $40\mu\text{m}$ 以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配は $10.7\%/ \mu\text{m}$ 、累積体積分率が80%における曲線の勾配は $2.8\%/ \mu\text{m}$ かつ 平均粒径 $D_{50}$ が $10.2\mu\text{m}$ であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3 \text{ t/cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は $2.94 \text{ g/cm}^3$ であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の体積分率は $0\%$ であった。

例1と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度、 $4.3 \text{ V}$ 充電品および $4.7 \text{ V}$ 充電品の発熱開始温度を求めた。電池の正極電極層の初期体積容量密度は $421 \text{ mAh/cm}^3$ 、 $4.3 \text{ V}$ 充電品および $4.7 \text{ V}$ 充電品の発熱開始温度はそれぞれ $151^\circ\text{C}$ 、 $88^\circ\text{C}$ であった。また、電解液に濃度 $1 \text{ M}$ の $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$  ( $1:1:2$ ) 溶液を用いた電池は $25^\circ\text{C}$ にて充電後、 $-25^\circ\text{C}$ に冷却し、正極活物質 $1 \text{ g}$ につき $75 \text{ mA}$ の負荷電流にて $2.5 \text{ V}$ まで放電して $-25^\circ\text{C}$ における初期放電容量を求めることにより、 $25^\circ\text{C}$ における初期容量を $100\%$ とした際の $-25^\circ\text{C}$ における容量発現率を求めた結果、 $-25^\circ\text{C}$ における容量発現率は $86\%$ であった。

[例13]

オキシ水酸化コバルトの替わりに比表面積 $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ の四三酸化コバルトを用いた他は、例1と同様にして $\text{LiCoO}_2$ 粉末を製造した。焼成後の粉末について、例1と同様にしてX線回折スペクトルを得たところ、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 付近の $(110)$ 面の回折ピーク半値幅は $0.130^\circ$ であった。

平均粒径が約 $3 \mu\text{m}$ となるように粉砕・分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径 $0.006 \sim 1 \mu\text{m}$ についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は $0.01 \text{ cc/g}$ 以下であった。

D5の粒径は $0.45 \mu\text{m}$ であり、D95の粒径は $4.6 \mu\text{m}$ 、粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満の体積分率は $14\%$ 、粒径 $40 \mu\text{m}$ 以上の体積分率は $0\%$ であり、累積体積分率が $20\%$ における曲線の勾配は $4.1\%/\mu\text{m}$ 、累積体積分率が $80\%$ における曲線の勾配は $5.5\%/\mu\text{m}$ かつ平均粒径D50が $3.1 \mu\text{m}$ であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3 \text{ t/cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は $3.25 \text{ g/cm}^3$ であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の体積分率は $0\%$ であった。

例1と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度を求めた。電解液に濃度1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1)溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は $432\text{mAh}/\text{cm}^3$ 、4.3V充電品および4.7V充電品の発熱開始温度はそれぞれ $145^\circ\text{C}$ 、 $83^\circ\text{C}$ であった。また、電解液に濃度1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}$ (1:1:2)溶液を用いた電池は $25^\circ\text{C}$ にて充電後、 $-25^\circ\text{C}$ に冷却し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して $-25^\circ\text{C}$ における初期放電容量を求めることにより、 $25^\circ\text{C}$ における初期容量を100%とした際の $-25^\circ\text{C}$ における容量発現率を求めた結果、 $-25^\circ\text{C}$ における容量発現率は89%であった。

[例14]

例7において、ニッケルとコバルトのアンミン錯体を炭酸ガスで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケル-コバルト共沈水酸化物(原子比0.8:0.2)の代わりにニッケルとコバルトの塩化物水溶液をアルカリで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケル-コバルト共沈水酸化物(原子比0.8:0.2)を用いた他は、例7と同様にして $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ 粉末を製造した。

上記焼成後の粉末について、例7と同様にX線回折スペクトルを得たところ、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta=65\pm1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅は $0.115^\circ$ であった。

平均粒径が約 $5\mu\text{m}$ となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径 $0.006\sim1\mu\text{m}$ についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は $0.01\text{cc}/\text{g}$ 以下であった。

D5の粒径は $3.7\mu\text{m}$ であり、D95の粒径は $8.4\mu\text{m}$ 、粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の体積分率は0%、粒径 $40\mu\text{m}$ 以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配は $27.9\%/ \mu\text{m}$ 、累積体積分率が80%における曲線の勾配は $13.5\%/ \mu\text{m}$ かつ平均粒径D50が $5.4\mu\text{m}$ であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3\text{t}/\text{cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は $2.58\text{g}/\text{cm}^3$ であった。このプレスされたペレットを手でぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の体積分率は0%であった。

例7と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度を求めた。電解液に濃度1 Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (1:1) 溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は $476 \text{ mA h/cm}^3$ であった。かかる初期体積容量密度は、同じ組成を有する例7と比較して著しく低いことがわかる。

[例15]

例7において、ニッケルとコバルトのアンミン錯体を炭酸ガスで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケル-コバルト共沈水酸化物 (原子比0.8:0.2) の替わりにニッケルとコバルトとマンガンの硫酸塩水溶液をアルカリで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケル-コバルト-マンガン共沈水酸化物 (原子比0.6:0.2:0.2) を用いた他は、例7と同様にして $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末を製造した。

上記焼成後の粉末について、例7と同様にX線回折スペクトルを得たところ、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$  付近の (110) 面の回折ピーク半値幅は $0.143^\circ$ であった。

平均粒径が約 $9 \mu\text{m}$ となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径 $0.006 \sim 1 \mu\text{m}$ についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は $0.01 \text{ cc/g}$ 以下であった。

D5の粒径は $4.75 \mu\text{m}$ であり、D95の粒径は $13.6 \mu\text{m}$ 、粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満の体積分率は0%、粒径 $40 \mu\text{m}$ 以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配は $6.5\%/\mu\text{m}$ 、累積体積分率が80%における曲線の勾配は $7.0\%/\mu\text{m}$ かつ平均粒径D50が $9.1 \mu\text{m}$ であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3 \text{ t/cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は $3.03 \text{ g/cm}^3$ であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の体積分率は0%であった。

例7と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度を求めた。電解液に濃度1 Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (1:1) 溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は $502 \text{ mA h/cm}^3$ であった。

[例16]

例7において、ニッケルとコバルトのアンミン錯体を炭酸ガスで共沈させた共

沈物を加熱して得たニッケル-コバルト共沈水酸化物（原子比0.8 : 0.2）の代わりにニッケルとコバルトとアルミニウムの硫酸塩水溶液をアルカリで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケル-コバルト-アルミニウム共沈水酸化物（原子比0.7 : 0.2 : 0.1）を用いた他は、例7と同様にして $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ 粉末を製造した。

上記焼成後の粉末について、例7と同様にX線回折スペクトルを得たところ、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したこの粉末X線回折において、 $2\theta = 65 \pm 1^\circ$  付近の（110）面の回折ピーク半値幅は $0.152^\circ$ であった。

平均粒径が約 $8\mu\text{m}$ となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径 $0.006 \sim 1\mu\text{m}$ についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は $0.01\text{cc/g}$ 以下であった。D5の粒径は $3.9\mu\text{m}$ であり、D95の粒径は $12.8\mu\text{m}$ 、粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の体積分率は0%、粒径 $40\mu\text{m}$ 以上の体積分率は0%であり、累積体積分率が20%における曲線の勾配は $5.8\%/ \mu\text{m}$ 、累積体積分率が80%における曲線の勾配は $7.5\%/ \mu\text{m}$ かつ平均粒径D50が $8.6\mu\text{m}$ であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3\text{t/cm}^2$ でプレスしたところプレス後の見かけ密度は $3.12\text{g/cm}^3$ であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の体積分率は0%であった。

例7と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度を求めた。電解液に濃度1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ （1 : 1）溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は $518\text{mAh/cm}^3$ であった。

#### [例17]

例7において、ニッケルとコバルトのアンミン錯体を炭酸ガスで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケル-コバルト共沈水酸化物（原子比0.8 : 0.2）の代わりにニッケルとコバルトとマンガンの硫酸塩水溶液をアルカリで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケル-コバルト-マンガン共沈水酸化物（原子比0.4 : 0.3 : 0.3）を用いた他は、例7と同様にして $\text{LiNi}_{0.40}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 粉末を製造した。 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折により、R3-mであり、六方晶系の層状構造であることが判った。

平均粒径が約  $10\ \mu\text{m}$  となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径  $0.006\sim 1\ \mu\text{m}$  についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は  $0.01\ \text{cc/g}$  以下であった。

D5の粒径は  $3.36\ \mu\text{m}$  であり、D95の粒径は  $14.8\ \mu\text{m}$ 、粒径  $1\ \mu\text{m}$  未満の体積分率は  $0\%$ 、粒径  $40\ \mu\text{m}$  以上の体積分率は  $0\%$  であり、累積体積分率が  $20\%$  における曲線の勾配は  $6.5\ \%/ \mu\text{m}$ 、累積体積分率が  $80\%$  における曲線の勾配は  $6.2\ \%/ \mu\text{m}$  かつ平均粒径D50が  $10.2\ \mu\text{m}$  であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3\ \text{t/cm}^2$  でプレスしたところプレス後の見かけ密度は  $3.09\ \text{g/cm}^3$  であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下の体積分率は  $0\%$  であった。

例7と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度を求めた。電解液に濃度  $1\ \text{M}$  の  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  ( $1:1$ ) 溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は  $498\ \text{mAh/cm}^3$  であった。

[例18]

例7において、ニッケルとコバルトのアンミン錯体を炭酸ガスで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケル-コバルト共沈水酸化物 (原子比  $0.8:0.2$ ) の代わりにニッケルとコバルトとマンガンの硫酸塩水溶液をアルカリで共沈させた共沈物を加熱して得たニッケル-マンガン共沈水酸化物 (原子比  $0.5:0.5$ ) を用いた他は、例7と同様にして  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  粉末を製造した。 $\text{CuK}\alpha$  線を用いたX線回折により、R3-mであり、六方晶系の層状構造であることが判った。

平均粒径が約  $9\ \mu\text{m}$  となるように粉碎、分級した後の粉末について水銀圧入式ポロシメータにより細孔直径  $0.006\sim 1\ \mu\text{m}$  についての累積細孔体積を測定した結果、細孔体積は  $0.01\ \text{cc/g}$  以下であった。

D5の粒径は  $4.25\ \mu\text{m}$  であり、D95の粒径は  $16.5\ \mu\text{m}$ 、粒径  $1\ \mu\text{m}$  未満の体積分率は  $0\%$ 、粒径  $40\ \mu\text{m}$  以上の体積分率は  $0\%$  であり、累積体積分率が  $20\%$  における曲線の勾配は  $6.5\ \%/ \mu\text{m}$ 、累積体積分率が  $80\%$  における曲線の勾配は  $5.5\ \%/ \mu\text{m}$  かつ平均粒径D50が  $9.8\ \mu\text{m}$  であった。

この粉末を油圧プレス機により、 $0.3\ \text{t/cm}^2$  でプレスしたところプレス

後の見かけ密度は  $2.96 \text{ g/cm}^3$  であった。このプレスされたペレットを手でほぐし、水中で超音波分散せしめ再度粒径分布を測定したところ、粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の体積分率は  $0\%$  であった。

例 7 と同様にして、正極電極層の初期体積容量密度を求めた。電解液に濃度  $1 \text{ M}$  の  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  ( $1:1$ ) 溶液を用いた電池の正極電極層の初期体積容量密度は  $450 \text{ mAh/cm}^3$  であった。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、大きな体積容量密度を有し、安全性が高く、均一塗工性に優れ、充放電サイクル耐久性、低温特性に優れたリチウム二次電池用の正極活物質として適切な新規なリチウム遷移金属複合酸化物が得られる。



表 1

粒径 $\mu\text{m}$	累積%	頻度%	粒径 $\mu\text{m}$	累積%	頻度%
0.97	0.00	0.00	6.54	19.23	3.42
1.06	0.00	0.00	7.13	23.20	3.97
1.16	0.00	0.00	7.78	27.92	4.72
1.26	0.00	0.00	8.48	33.56	5.64
1.38	0.00	0.00	9.25	40.21	6.65
1.50	0.00	0.00	10.09	47.93	7.72
1.64	0.00	0.00	11.00	56.40	8.47
1.78	0.00	0.00	12.00	65.27	8.87
1.95	0.00	0.00	13.08	73.86	8.59
2.12	0.00	0.00	14.27	81.50	7.64
2.31	0.00	0.00	15.56	87.82	6.32
2.52	0.10	0.10	16.96	92.50	4.68
2.75	0.32	0.22	18.50	95.77	3.27
3.00	0.73	0.41	20.17	97.80	2.03
3.27	1.40	0.67	22.00	99.00	1.20
3.57	2.44	1.04	23.99	99.68	0.68
3.89	3.84	1.40	26.16	100.00	0.32
4.24	5.62	1.78	28.53	100.00	0.00
4.63	7.74	2.12	31.11	100.00	0.00
5.04	10.13	2.39	33.93	100.00	0.00
5.50	12.82	2.69	37.00	100.00	0.00
6.00	15.81	2.99	40.35	100.00	0.00

表 2

粒径 $\mu\text{m}$	累積%	頻度%	粒径 $\mu\text{m}$	累積%	頻度%
0.97	0.00	0.00	6.54	17.52	6.06
1.06	0.00	0.00	7.13	25.28	7.76
1.16	0.00	0.00	7.78	34.42	9.14
1.26	0.00	0.00	8.48	44.55	10.13
1.38	0.00	0.00	9.25	54.97	10.42
1.50	0.00	0.00	10.09	64.94	9.97
1.64	0.00	0.00	11.00	73.94	9.00
1.78	0.00	0.00	12.00	81.46	7.52
1.95	0.00	0.00	13.08	87.44	5.98
2.12	0.00	0.00	14.27	91.86	4.42
2.31	0.00	0.00	15.56	94.99	3.13
2.52	0.00	0.00	16.96	97.06	2.07
2.75	0.00	0.00	18.50	98.37	1.31
3.00	0.00	0.00	20.17	99.16	0.79
3.27	0.00	0.00	22.00	99.61	0.45
3.57	0.11	0.11	23.99	99.87	0.26
3.89	0.38	0.27	26.16	100.00	0.13
4.24	0.96	0.58	28.53	100.00	0.00
4.63	2.05	1.09	31.11	100.00	0.00
5.04	3.96	1.91	33.93	100.00	0.00
5.50	6.98	3.02	37.00	100.00	0.00
6.00	11.46	4.48	40.35	100.00	0.00

## 請求の範囲

1. 一般式  $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_2$  (式中、 $0.2 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ 、Mは遷移金属元素、NはM以外の遷移金属元素またはアルカリ土類金属元素である。) 表されるリチウム複合酸化物粒子を含み、該リチウム複合酸化物の累積体積粒度の分布曲線において、累積体積分率が20%における曲線の勾配が9%/μm以下で、累積体積分率が80%における曲線の勾配が3%/μm以上であり、かつ平均粒径が3~20 μmであることを特徴とするリチウム遷移金属複合酸化物。
2. 粒径1 μm未満の粒子の累積体積分率が0.1%以下であり、かつ粒径40 μm超の粒子の累積体積分率が0.5%以下である請求項1記載のリチウム遷移金属複合酸化物。
3. 体積基準累積5%径が2 μm以上であり、体積基準累積95%径が30 μm以下である請求項1または2記載のリチウム遷移金属複合酸化物。
4. 累積体積分率が20%における曲線の勾配が7.5%/μm以下であり、累積体積分率が80%における曲線の勾配が4.5%/μm以上であり、かつ粒径1 μm未満の粒子の体積分率が0.01%以下であり、かつ粒径40 μm超の粒子の体積分率が0.1%以下であり、かつ体積基準累積5%径が3 μm以上であり、体積基準累積95%径が20 μm以下である請求項1、2または3記載のリチウム遷移金属複合酸化物。
5. リチウム遷移金属複合酸化物粉末を、圧力0.3 t/cm<sup>2</sup>でのレス圧縮後において、粒径1 μm未満の体積分率が0.1%以下である請求項1~4のいずれか一つに記載のリチウム遷移金属複合酸化物。
6. MがCoである請求項1~5のいずれか一つに記載のリチウム遷移金属複合酸化物。

7. MがCoであり、CuK $\alpha$ を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピーク半値幅が $0.070 \sim 0.110^\circ$ であり、yが0である請求項1～6のいずれか一つに記載のリチウム遷移金属複合酸化物。

8. MがCoであり、CuK $\alpha$ を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面回折ピーク半値幅が $0.080 \sim 0.180^\circ$ であり、かつNがTi、Zr、Hf、V、Nb、Taの群より選んだ少なくとも一種であり、かつyは $0.0005 \leq y \leq 0.02$ である請求項1～6のいずれか一つに記載のリチウム遷移金属複合酸化物。

9. MがNiである請求項1～5のいずれか一つに記載のリチウム遷移金属複合酸化物。

10. MがNiであり、NがCoであり、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ であり、かつCuK $\alpha$ を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 65 \pm 1^\circ$ 付近の(110)面の回折ピーク半値幅が $0.13 \sim 0.20^\circ$ である請求項1～5または9のいずれか一つに記載のリチウム遷移金属複合酸化物。

11. MがNiであり、NがMnからなり、 $0.4 \leq y \leq 0.6$ である請求項1～5または9のいずれか一つに記載のリチウム遷移金属複合酸化物。

12. MがNiであり、NがCoとMnとからなり、 $0.4 \leq y \leq 0.7$ であり、かつCo/Mn原子比が $1/4 \sim 4/1$ である請求項1～5または9のいずれか一つに記載のリチウム遷移金属複合酸化物。

13. MがNiであり、NがCoと、Al又はMnとからなり、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ であり、かつCo/(Al又はMn)原子比が $1/4 \sim 4/1$ である請求項1～5または9のいずれか一つに記載のリチウム遷移金属複合酸化物。

14. 請求項1～13のいずれか一つに記載されたりチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池用の正極。

15. 請求項14の正極を有するリチウム二次電池。

1 / 2

図 1

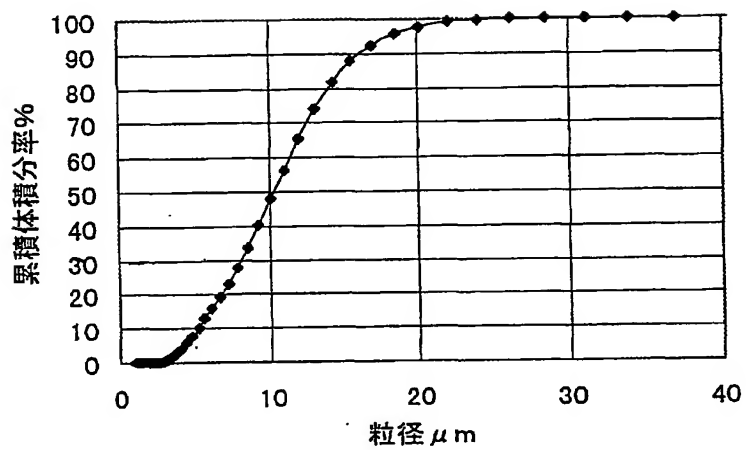


図 2

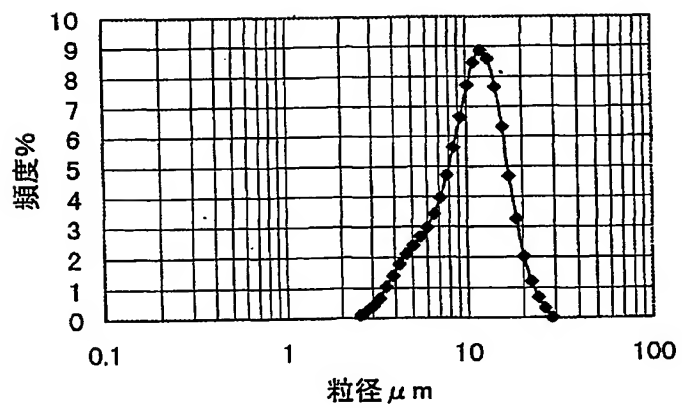


図 3

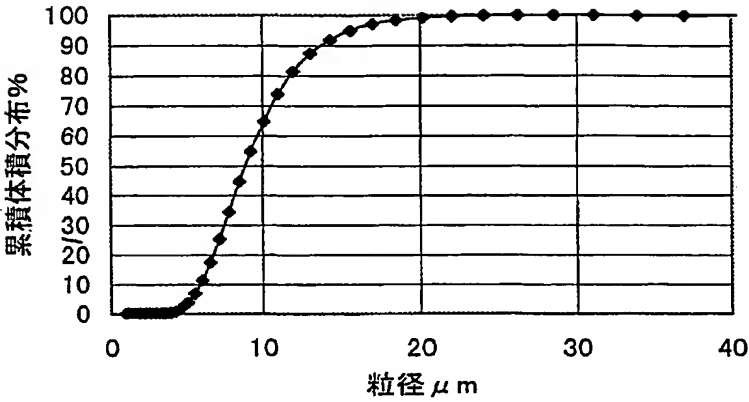
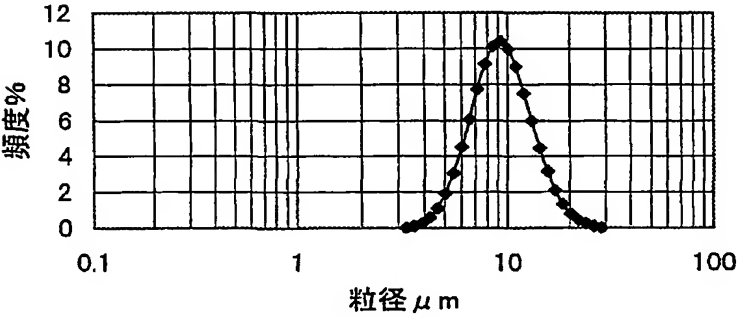


図 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> C01G51/00, C01G53/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C01G51/00, C01G53/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-082466 A (Nippon Chem. Ind. Co., Ltd.), 21 March, 2000 (21.03.00), Claims; working example; tables 1 to 2; Figs. 1 to 19 (Family: none)	1-15
A	JP 11-097015 A (Sony Corporation), 09 April, 1999 (09.04.99), Claims; working example (Family: none)	1-15
A	JP 05-094822 A (Asahi Chem. Ind. Co., Ltd.), 16 April, 1993 (16.04.93), Claims; Par. Nos. [0011] to [0015]; working example (Family: none)	1-15
A	JP 10-279316 A (Nippon Chem. Ind. Co., Ltd.), 20 October, 1998 (21.10.98), Claims; working example (Family: none)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 August, 2001 (22.08.01)		Date of mailing of the international search report 04 September, 2001 (04.09.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C01G51/00, C01G53/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C01G51/00, C01G53/00, H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-082466 A(日本化学工業株式会社) 21.3月.2000(21.03.00) 特許請求の範囲, 実施例, 表1-2, 図1-19 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 11-097015 A(ソニー株式会社) 9.4月.1999(09.04.99) 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 05-094822 A(旭化成工業株式会社) 16.4月.1993(16.04.93) 特許請求の範囲, 【0011】 - 【0015】, 実施例 (ファミリーなし)	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.08.01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-279316 A(日本化学工業株式会社) 20.10月.1998(20.10.98) 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**